

# 聚乙烯合膠之流動行為的探討

劉俊良 郭建麟 許建彬 陳恕勛 張建凱 羅榮中

國立宜蘭技術學院化學工程系

## 摘要

本專題計畫將二不同結構的聚乙烯混合形成合膠(Blend)來探討混摻比率(Blending ratio)對聚乙烯流動行為的影響。所使用的樣品分別為一傳統製程製造的低密度聚乙烯(LDPE)及以 *metallocene* 觸媒製造聚乙烯(mPE)；其中後者為不結晶的熱塑性彈性體。所採用之樣品中除了兩個純料外，合膠的混合比率分別為 1:3、1:1 及 3:1 三種，故有五種不同比例之受測樣品。流動行為之探討以 Keyence Galaxy III 毛細管流變儀行之。測試過程中使用了三種不同長度/直徑(L/D)比之毛細管模頭(Die)；分別為 16、20 及 30。毛細管模頭之直徑為 1.0 mm。測試的溫度為 200°C、220°C 及 240°C。結果顯示五不同樣品所測得之黏度隨著樣品中 mPE 的含量增加而上升；且不按合膠比率呈系統性分佈。此一現象可用 Arrhenius 方程式  $\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$  中的常數來合理化。此外，五種樣品的流動活化能在測試範圍內，除了 LDPE 較大外，其餘四種樣品的流動活化能在實驗誤差範圍內，可視為相同。這歸因於 LDPE 具有較廣泛之纏結所致。

**關鍵詞：**LDPE、mPE、混摻比率、流動行為、毛細管流變儀、Arrhenius 方程式

# Flow Behavior of Polyethylene Blends

**Jung-Liang Liu Jian-Lin Kuo Jian-Bin She Su-Shen Chen  
Jian-Kiy Chang Chi-Chung Luo**

Department of Chemical Engineering, National Ilan Institute of Technology

## Abstract

Two different types of polyethylene were used to study the flow behavior of their blends. They were a traditional low density polyethylene (LDPE) and a metallocene polyethylene (mPE); the latter is a thermoplastic elastomer polyethylene and is non-crystallizable. Blends were prepared in three different ratios, 1:3, 1:1 and 3:1, respectively. Including two counterparts, five samples were used in this study. The flow behavior of the samples was examined via a Kayness Galaxy III capillary rheometer. Three different dies were used. All have the same diameter, 1mm, but difference in L/D (length/diameter) ratio. They were 16, 20, and 30. Flow behavior was also examined with three different temperature, 200°C, 220°C and 240°C, respectively. Results showed that the viscosities of the samples increase with mPE content. However, the flow curves of blends did not distribute systematically with respect to blending ratio. They tended to shift to the flow curve of mPE. Such a phenomenon was rationalized by structure parameter A in Arrhenius equation,  $\eta = A \exp\left(\frac{U}{RT}\right)$ . Results also showed the flow activation energy of LDPE larger than those of the rest samples, which were considered the same within the experimental error. This is attributed to a significant entanglement effect in the LPDE.

**Key Words :** LDPE, mPE, Blending Ratio, Flow Behavior, Capillary rheometer, Arrhenius equation



題計畫共測試了五種樣品。

## (二)合膠的備製

合膠以一座 Randcastle 單螺桿押出機備製，其螺桿的 L/D(長度/直徑)比為 25。粒狀的原料以所欲混合的重量比先行攪拌混合後，送入押出機。押出機具有四段的加熱帶(含 Die)，其溫度均設定在 200 ；螺桿的轉速設定在 30 rpm。機器運轉的過程均維持良好的溫度控制及轉動速率。押出後的合膠為柱狀的成品，經切粒後，用於流變測試。

## (三)流變性質測試

樣品的流變性質以 Kayness Galaxy 的毛細管流變儀(Capillary rheometer)測試。我們亦使用了三個不同的長度/直徑比(L/D)的毛細管；分別為 16、20 及 30。毛細管的直徑為 1.0mm 所得數據以剪切應力(Shear stress,  $\tau$ )、剪切黏度(Shear viscosity,  $\eta$ )對剪切速率(Shear rate,  $\dot{\gamma}$ )作圖表之。我們所選定的溫度為 200、220 及 240 三個。選擇此溫度範圍是因為這三個溫度為聚乙烯常用的加工溫度範圍。

# 三、結果與討論

於毛細管流變儀測試聚合物材料時，熔融態的聚合物受到外再的施力，由截面積較寬的貯存槽(Barrel)流入截面積甚小的毛細管時，因其黏彈性質(viscoelastic properties)，聚合物分子除了有黏性將外在施力所作的功損耗掉外，亦有彈性能貯存部份的能量，因此在測試過程中，貯存能量的部份常造成所測得應力值或黏度與實際值有所差距。為瞭解此一現象，如前所述的，在實驗過程以三個不同的 L/D 之模頭作測試。若以三個模頭所測得的應力值相距不大時，可視彈性現象的影響不大。若所測得數據呈現差異時，則需作 Bagley 校正及 Robinowitch 校正以求取實際值。

基於以上的因素，首先我們針對 L/D 對應力的影響作一檢驗。圖 1 至圖 3 為樣品 mPE 在三個不同溫度下的結果。我們發現在固定的剪切速率下，不同的 L/D 值所測得之應力分佈的範圍不大，甚至有絕大部份的數據是重疊在一起的。我們曾以此一數據做 Bagley 及 Robinowitch 兩種校正；但所得之結果甚不理想。因此，我們認定熔融態聚合體的彈性現象的影響，在所選定的實驗狀態下並不顯著。樣品 LDPE 及三種合膠樣品均出現相同的狀態，故在後續所採用之數據，為三個不同 L/D 所測的數據之平均值，而不作以上述所提之校正。

圖 4 為 LDPE 之溫度對流變性質性質的影響。所有的流動曲線(Flow curve)均隨著剪切速率的增加而黏度漸減。此為典型的聚合物材料所擁有的擬塑性(Pseudoplastic)流動曲線；亦即為切變致稀(Shear-thinning)的現象。同時，溫度愈高，黏度愈低。於低剪切速率處，溫度效應較為顯著。隨著剪切速率增加，溫度效應的影響漸漸的減小，三條不同溫度的曲線逐漸的接近。其他的樣品亦出現同樣的趨勢，如圖 5 至圖 8 所示。一般而言，聚合物流體的流動於低剪切率的流動範圍時，熔融聚合物呈牛頓流體(Newtonian fluid)。當剪切率逐漸增加時，熔融聚合物的黏度下降。而在某剪切速率到達某一圍範時，流體的流動行為常可以冪次方定律(Power law)表示。但由這些樣品之流動曲線的趨勢看來，在我們的測試範圍內似乎無法以冪次方定律來解釋，因為在  $\log(\text{viscosity})$  vs.  $\log(\text{shear rate})$  的作圖上並非直線。很明顯的，這些樣品的流動範圍乃介於牛頓流動範圍與冪次方流動範圍之間。同時仔細觀察各樣品三條溫度曲線所涵蓋的範圍，我們發現其範圍隨著 mPE 的含量增加而漸小。此一現象說明了 mPE 之流動行為受溫度的影響較 LDPE 來的小。為了有系統的比較各樣品的流動行為及混合比率對流動行為的影響，各溫度的流動曲線分別繪於圖 9 至圖 11。由圖顯示，隨著 mPE 的含量增加，樣品的黏度亦隨之增加。若以 mPE 及 LDPE 的流動曲線為基準，三個合膠樣品的流動曲線並非按合膠比率系統的分佈於兩基準曲線之間。而是傾向較接近於 mPE 的流動曲線；尤其在低剪切速率下更為明顯；唯此一趨勢隨著溫度的上昇逐漸減小。我們可以認定 mPE 主宰了合膠的流動行為。

一般而言，聚合物材料的黏度與重量平均分子量( $M_w$ )以及分子結構有密切的相關性。由樣品的基本資料得知，mPE 的重量平均分子量小於 LDPE；但其黏度卻較大。而且合膠的流動曲線較接近於 mPE 之曲線，由此可知分子結

構在此等樣品中的流動行為扮演了極為重要的角色。為了作更深一層次的瞭解，我們以 Arrhenius Equation 中的參數作為參考依據。根據此方程式在一定剪切速率下的黏度為：

$$\eta = Ae^{\frac{E}{RT}}$$

其中 E 為流動活化能(Flow Activation Energy)、T 為絕對溫度、R 為氣體常數、A 則為參數。此參數 A 即受分子結構的影響甚大。我們可取黏度對絕對溫度的倒數(1/T)於半對數座標上作圖，則流動活化能可由斜率求得，可參數 A 可由截距求得。圖 12 為樣品 mPE 之黏度對絕對溫度之倒數作圖。於一固定的剪切速率均可得一截距;此即為樣品的 A 值。對同一樣品而言，各截距應交於同一點，故取平均值來表該樣品的 A 值。各樣品的 A 值列於表二中。由表中可見合膠的流動曲線趨接於 mPE 曲線的主因乃在於 mPE 的 A 值遠大於 LDPE 之 A 值；且混合後的合膠的流動行為受 mPE 的分子結構影響遠大於 LDPE。圖 13 為剪切速率對流動活化能的影響。各樣品的流動活化能均隨著剪切速率的增加而減漸，而且可區分為兩個區域，由其斜率得知在較低的剪切速率的影響較高剪切速率的影響來的小。而其分界點有隨著 mPE 含量的增加可偏向於較高的速率。值得注意的是樣品 LDPE 的黏度雖然是最小的，但其活化能均大於其他樣品的活化能。這可能因為該樣品為低密度聚乙烯，其分子結構有極廣泛的長支鏈而有許多的纏結(Entanglements)所致。同時三個合膠及 mPE 的活化能相差並不大，可見流動過程中仍受 mPE 的分子所主宰著；並非由一般所認定的：合膠的性質隨著混合的比例作系統性的變化。

## 四、結論

本專題計畫將低密度聚乙烯 LDPE 與無結晶的熱塑 mPE 以 3:1、1:1 及 1:3 的比率混合所得之合膠來探討混合比率 (Blending ratio)對聚乙烯流動行為的影響。得到下列的結論：

1. 在測試的狀態下，融熔態的聚合物於流動過程無呈現明顯的彈性行為。
2. 各樣品的黏度隨著溫度的增加而減小，而其所涵蓋的範圍隨著 mPE 的含量之增加而縮小。而且，黏度隨著樣品 mPE 的含量之增加而增加。
3. 合膠的流動曲線傾向於較接近 mPE 的流動曲線，這說明了此一系合膠的性質並非按合膠比例呈系統性的分

布，由 Arrhenius Equation ( $\eta = Ae^{\frac{E}{RT}}$ )中發現，合膠及 mPE 的參數 A 值遠大於 LDPE 的 A 值。此 A 值可視為分子結構參數，說明了 mPE 主宰著合膠的流動行為。

4. 五種樣品的流動活化能在測試範圍內均隨著剪切速率的增加而減小。雖然樣品 LDPE 的黏度最小，但其活化能最大。其餘四種樣品在實驗誤差範圍內，可視為相同。這現象我們歸就於 LDPE 的分子結構中含有較高傾向的纏結所致。而且均各樣品的可分為兩個區域，此兩區域的分界點隨著 mPE 的含量增加而往高剪切速率移動。

## 五、參考文獻

1. D. R. Paul and S. Newman (Eds) (1978), "Polymer Blends", Vol.I and , Academic Press, New York
2. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw (1979), "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York
3. D. J. Walsh, J. S. Hinggins, and A. Maconnachie (Eds) (1985), "Polymer Blends and Mixtures", Nartinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Netherlands
4. C. B. Bucknall (1977), "Toughened Plastics", Applied Science Publishers, London, UK
5. T. Sasaki, T. Ebara, and H. Johoji (1993), Polym. Adv. Technol., 4, 406
6. D. Schwank (1993), "Single-Site Metallocene Catalysts Yield Tailor-Made Polyolefin Resin", Modern Plastics International, August, p.40

7. A. Guyot, L. Bohm, T. Sasaki, U. Zucchini, F. Karol, and I. Hatori (1993), Makromol. Chem. Macromol. Symp. 66, 311
8. F. Kuber (1993), "Dreams of the Perfect Plastic", New Scientist, August, p.28
9. F. Garbassi, L. Gila, and A. Proto (1994), Polymer News, 19, 267
10. 陳義融 (1996), 化工資訊, (8), 41
11. 陳義融(1996), 化工資訊, (9), 53
12. 陳義融(1996), 化工資訊, (10), 14
13. 施焯弦(1996), 化工資訊, (12), 2
14. 丁晴(1996), 化工資訊, (12), 12
15. 吳添財(1996), 化工資訊, (12), 18
16. 吳中仁(1996), 化工資訊, (12), 41
17. 翁彰明(1997), 化工資訊, (6), 59,
18. 施焯弦, 黃啟洲, 楊文禮, 吳建宗, 翁彰明(1996), 第十九屆高分子研討會論, 12(2),173
19. C. M. Wong, H. H. Shih and C. J. Huang (1997), ANTEC 97, 1522
20. J. F. Vega, A. Munoz-Escalona, A. Santamaria, M. E. Munoz, and P. Lafuente (1996), Macromolecules, 29, 960
21. J. M. Carella (1996), Macromolecules, 29, 8280 (1996)
22. A. Munoz-Escalona, P. Lafuente, J. F. Vega and A. Santamaria (1999), Polym. Eng. Sci., 39, 2292
23. P. Starck, P. Lehmus and J. V. Seppala (1999), Polym. Eng. Sci., 39, 1444
24. C. D. Han (1976), "Rheology in Polymer Processing", Chap. 4, Academic Press, New York, USA

91 年 8 月 28 日投稿

91 年 9 月 4 日接受

表 1 樣品基本資料

樣 品	LDPE	mPE
廠 商	亞洲聚合股份有限公司	Dow Chemical
密 度	0.922	0.87
M <sub>n</sub>	62000	88000
M <sub>w</sub>	312000	243000
M <sub>n</sub> / M <sub>w</sub>	5.03	2.8
MI	1.1	1.0
熔點( )	106	無熔點
備註		12.5mol% Octene comonomer

表 2 Arrhenius Equation  $\eta = Ae^{\frac{E}{RT}}$  之 A 值

LDPE / mPE	100 / 0	75 / 25	50 / 50	25 / 75	0 / 100
ln A	0.1083	0.6221	0.7345	0.9936	1.0983

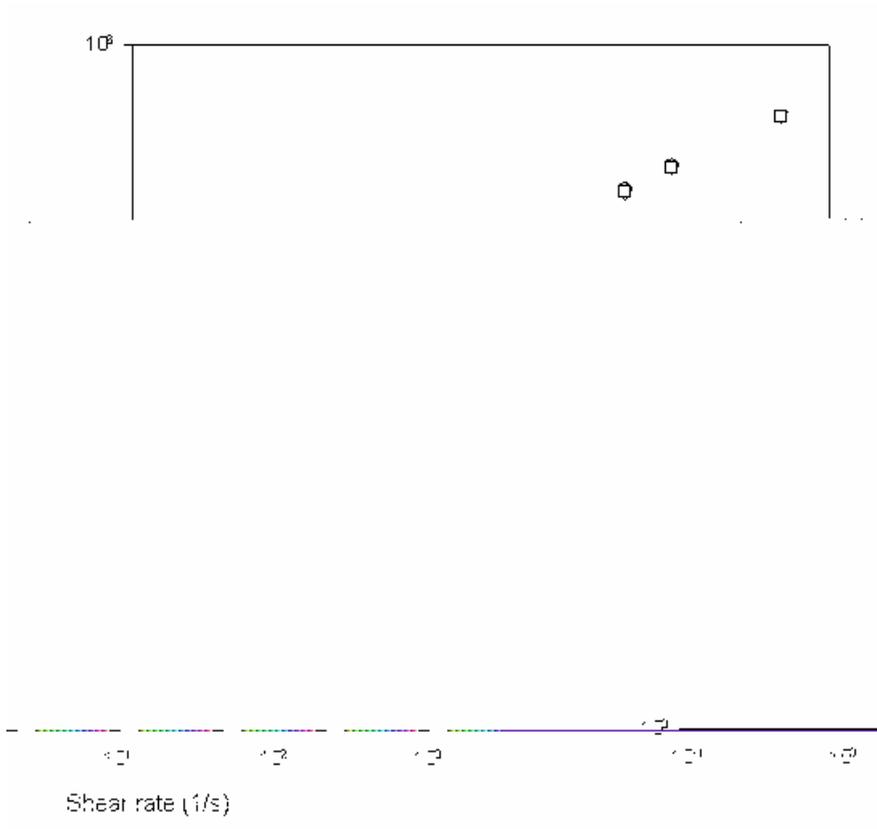


圖 1 200°C 下 mPE 應力對剪切速率關係

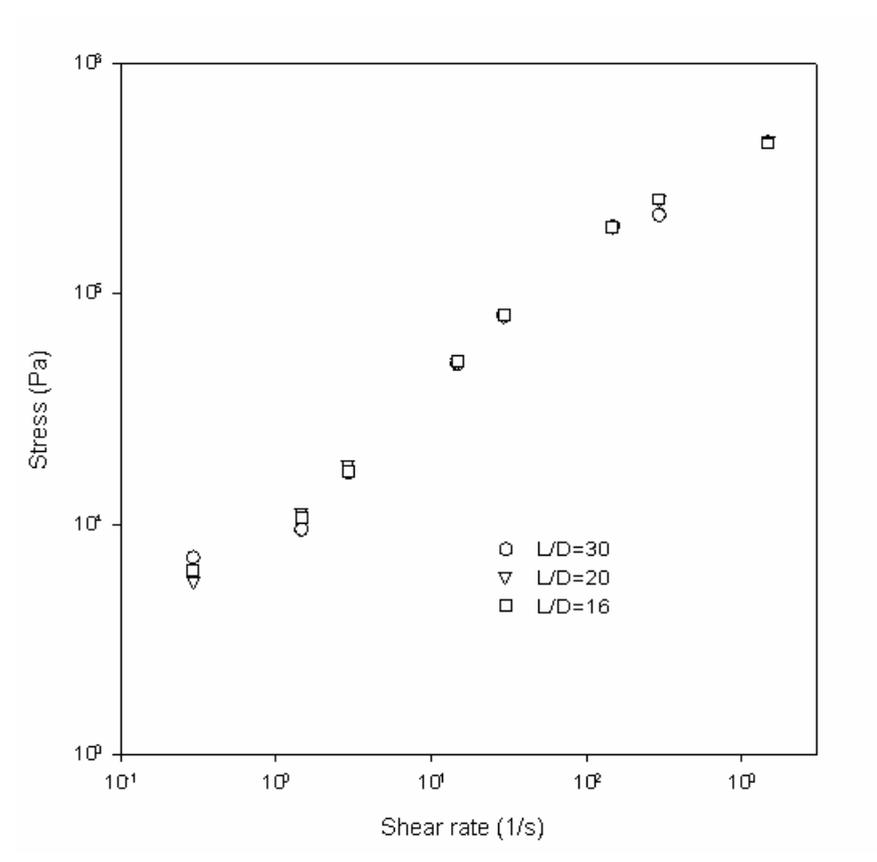


圖 2 220°C 下 mPE 應力對剪切速率關係

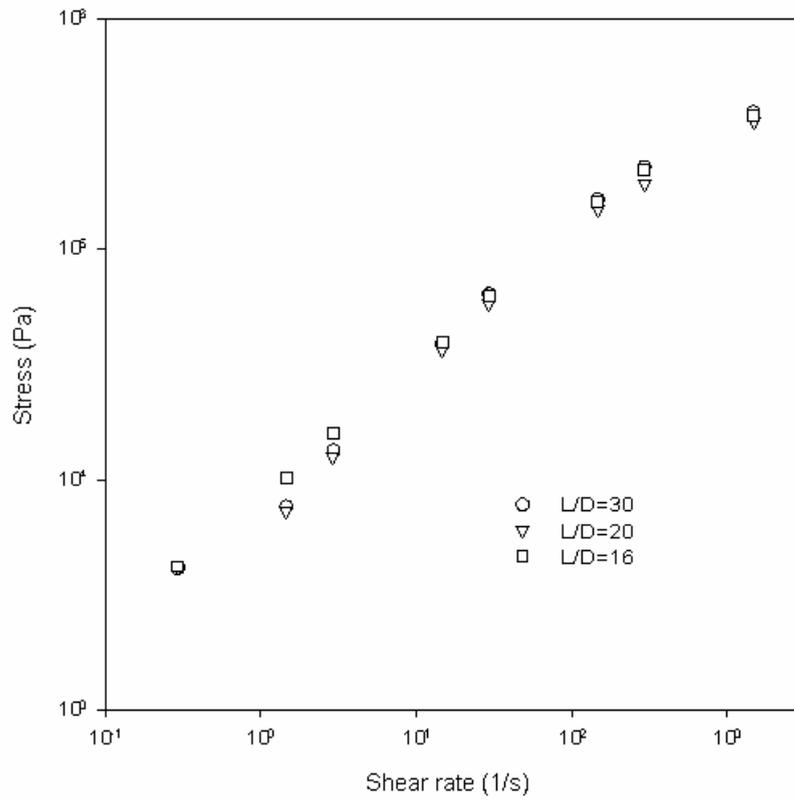


圖 3 240°C 下 mPE 應力對剪切速率關係

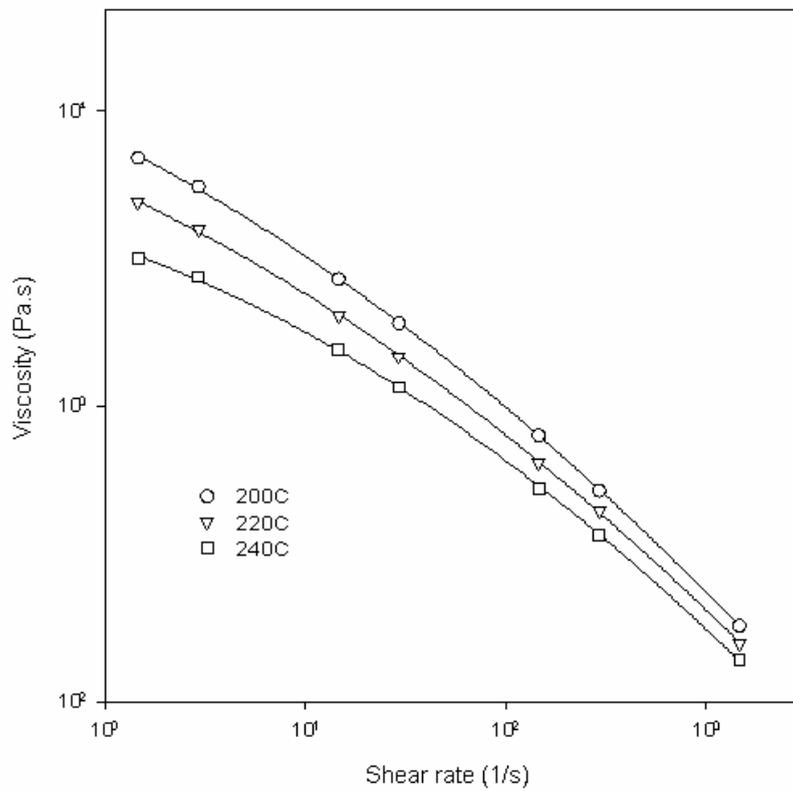


圖 4 LDPE 之流動曲線

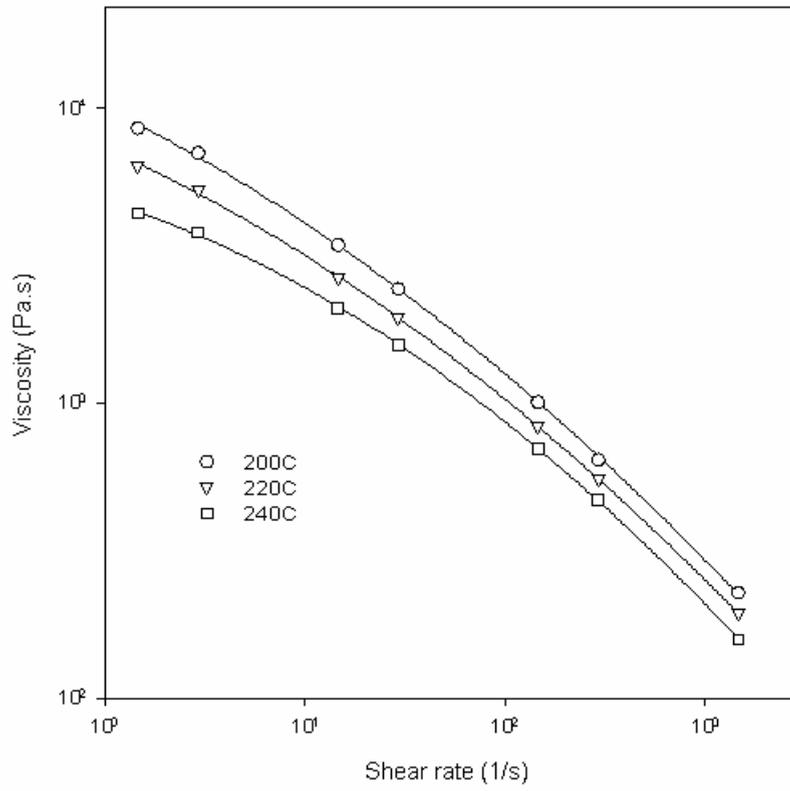


圖 5 合膠 LDPE : mPE = 3 : 1 之流動曲線

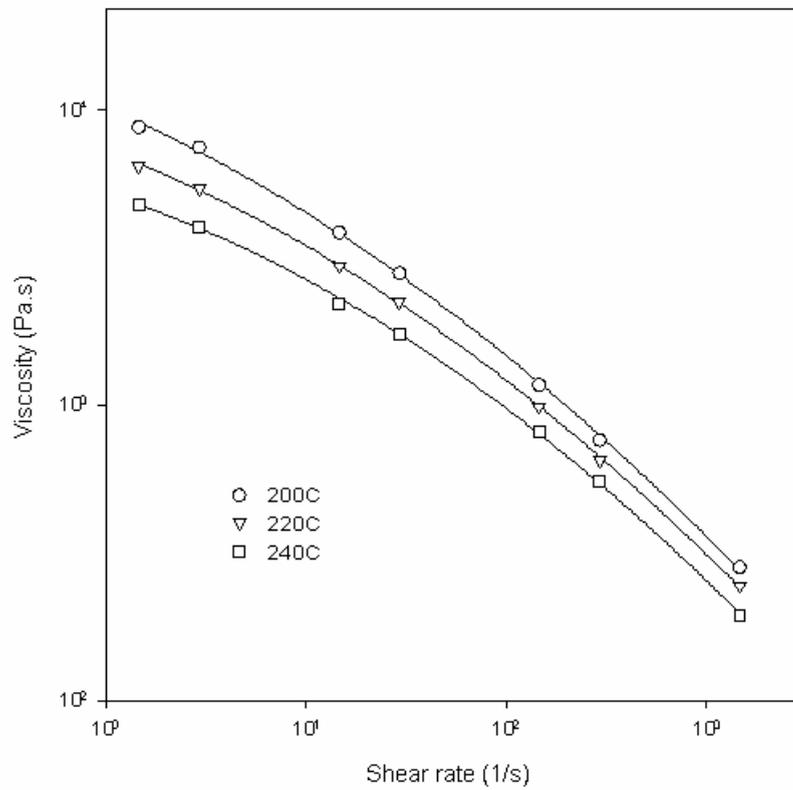


圖 6 合膠 LDPE : mPE = 1 : 1 之流動曲線

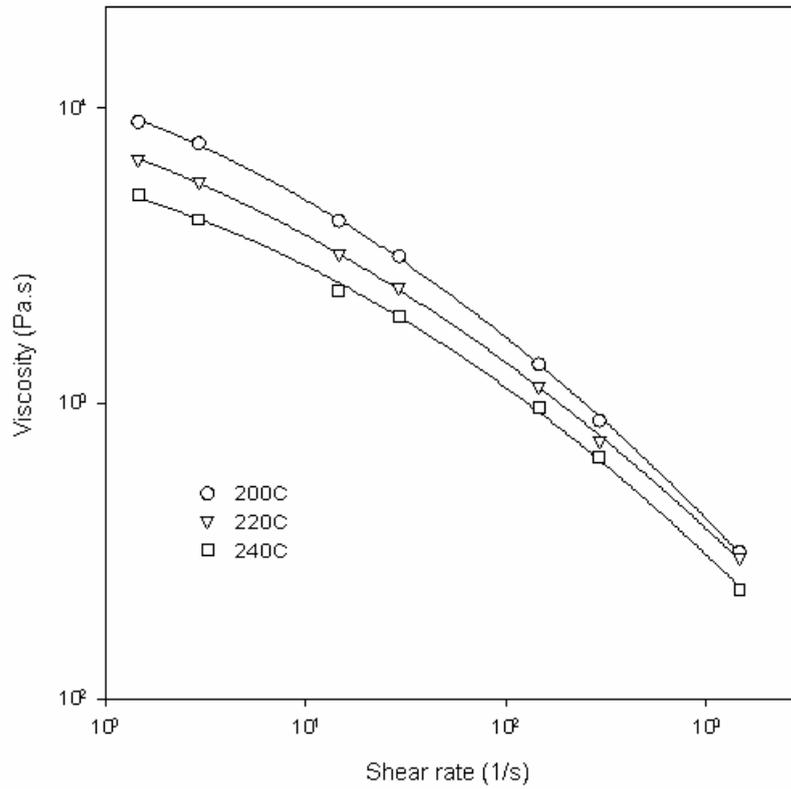


圖 7 合膠 LDPE : mPE = 1 : 3 之流動曲線

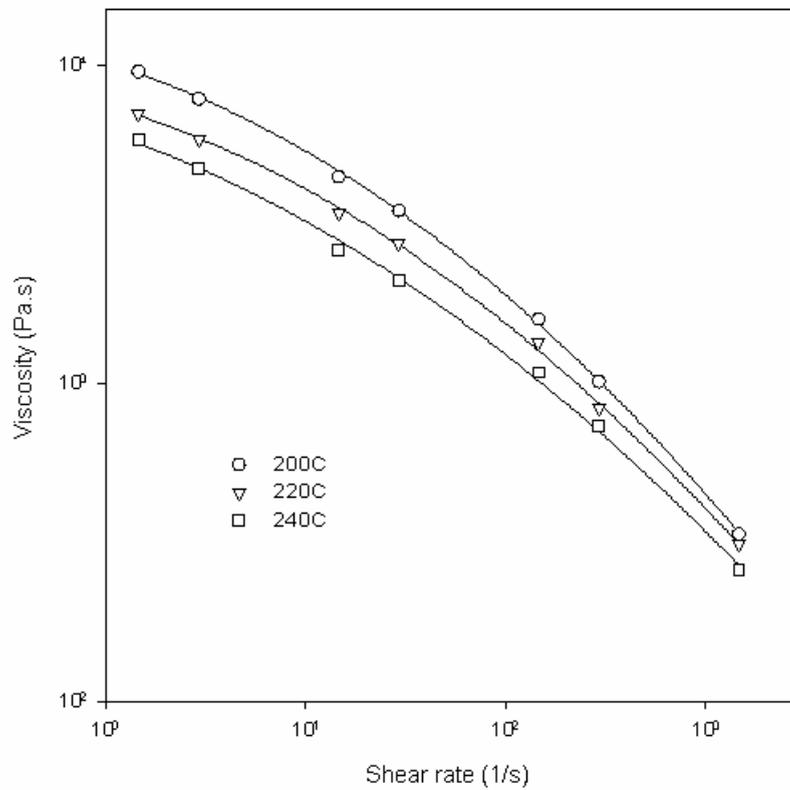


圖 8 mPE 之流動曲線

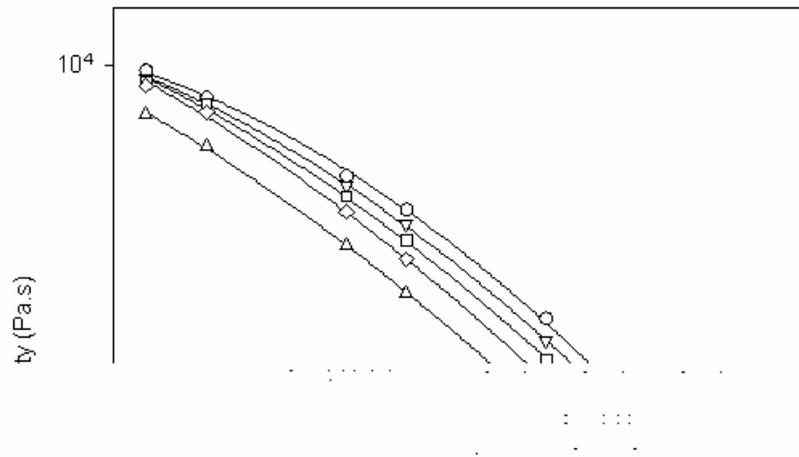


圖 9 200°C 各樣品流動曲線之比較

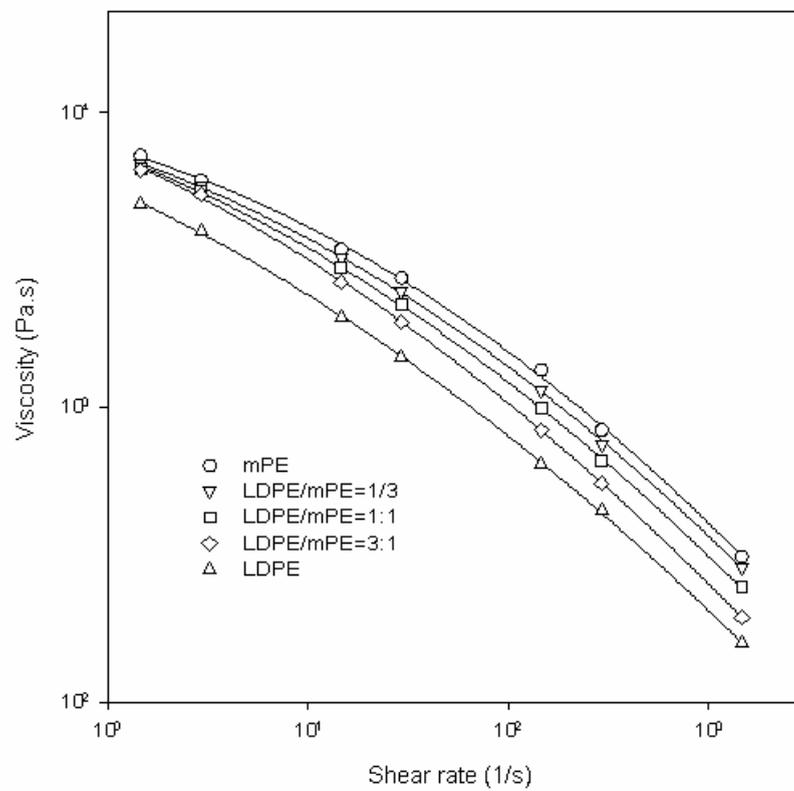


圖 10 220°C 各樣品流動曲線之比較

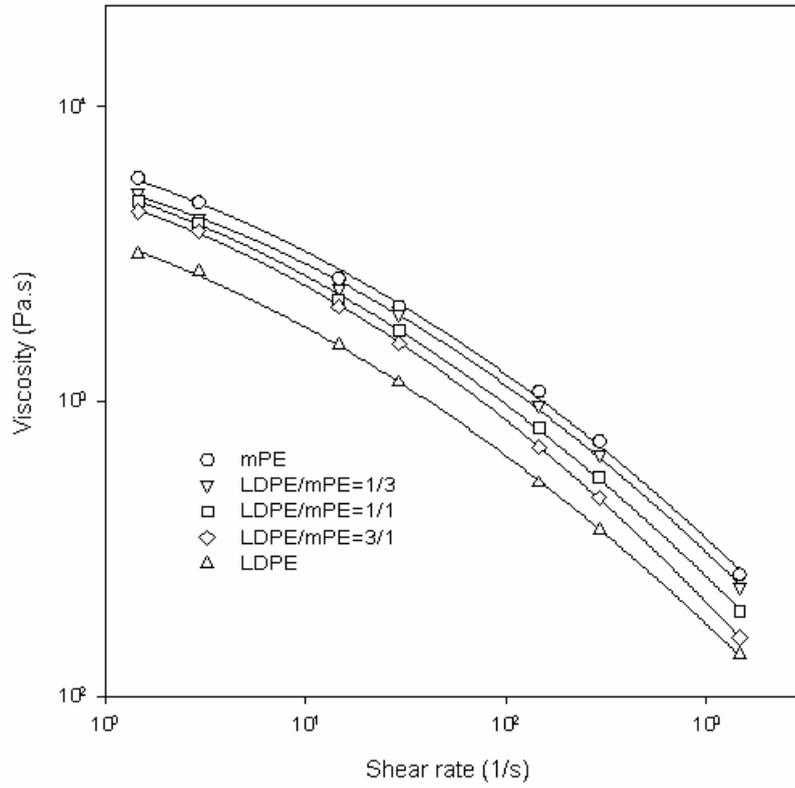


圖 11 240°C 各樣品流動曲線之比較

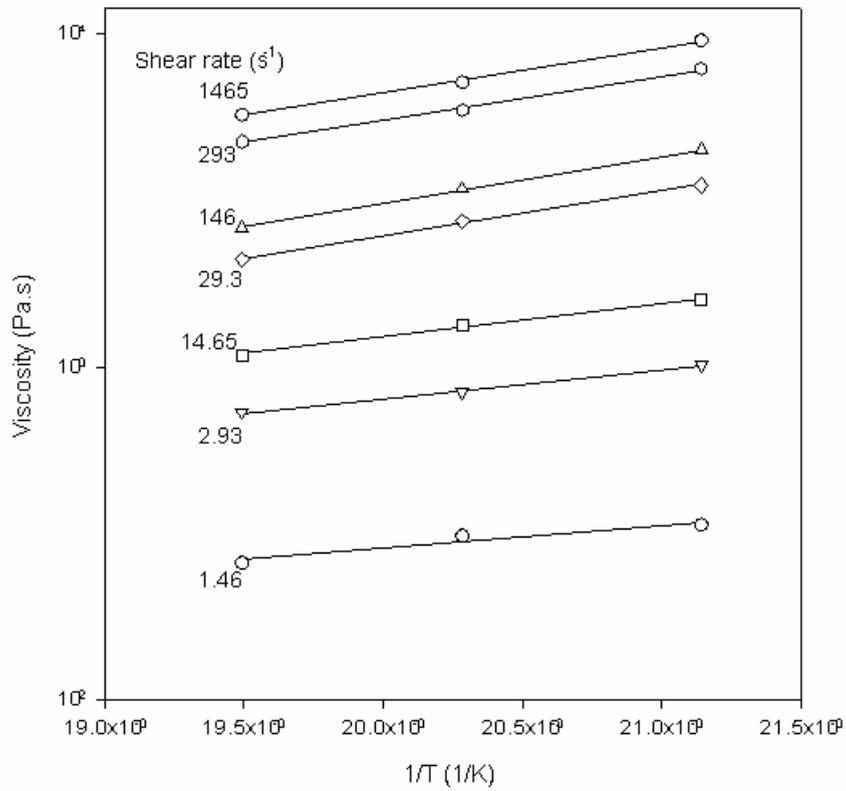


圖 12 mPE 黏度對(1/絕對溫度)關係圖

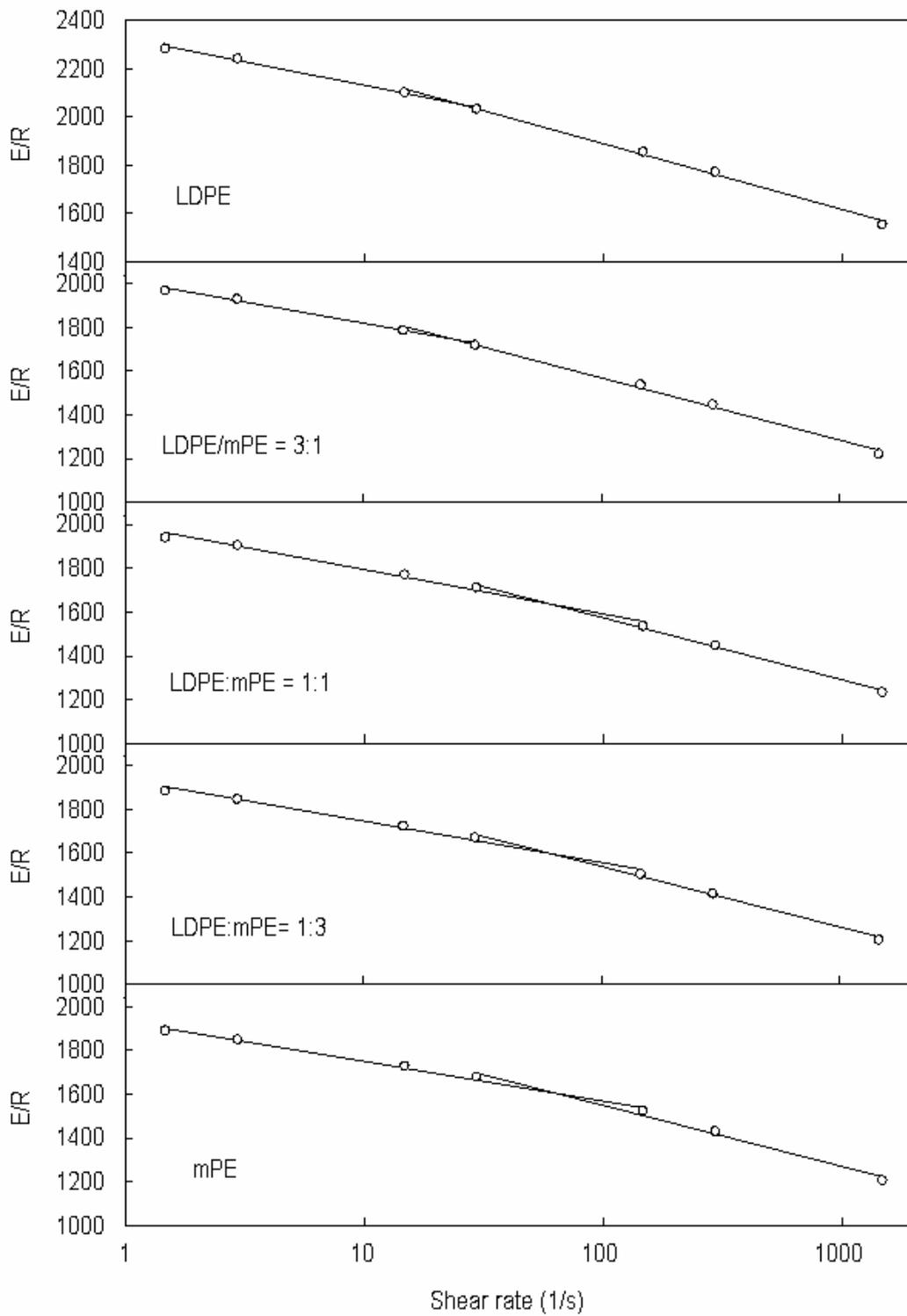


圖 13 各樣品流動活化能對剪切速率關係圖